

523.072

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

25 JAN 2005

(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/025372 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/087, 9/097, C08L 67/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009628

(22) 国際出願日: 2003年7月30日 (30.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-221563 2002年7月30日 (30.07.2002) JP

特願2002-299667

2002年10月11日 (11.10.2002) JP

特願2002-299669

2002年10月11日 (11.10.2002) JP

特願2002-299671

2002年10月11日 (11.10.2002) JP

特願2002-299673

2002年10月11日 (11.10.2002) JP

特願2002-299674

2002年10月11日 (11.10.2002) JP

特願2002-332727

2002年11月15日 (15.11.2002) JP

特願2003-164151 2003年6月9日 (09.06.2003) JP

特願2003-164152 2003年6月9日 (09.06.2003) JP

特願2003-164153 2003年6月9日 (09.06.2003) JP

特願2003-164154 2003年6月9日 (09.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村 健一 (MATSUMURA, Kenichi) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県甲賀郡

水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 仁木 章博 (NIKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒105-8450 東京都港区虎ノ門2丁目3-17 積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 新城 隆 (SHINJO, Takashi) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋 英之 (TAKAHASHI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR TONOR, AND TONERS

(54) 発明の名称: トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) Abstract: The invention provides a resin composition for toner which is excellent in low-temperature fixing properties, high-temperature offset resistance, and blocking resistance and capable of good color development; and toners. The invention relates to a resin composition for toner comprising a crystalline polymer which has a melting point of 180 to 280°C and exhibits a heat adsorption at the melting point of 25 to 150 mJ/mg as determined with a differential scanning calorimeter (DSC) and a noncrystalline polyester having a glass transition temperature of 30 to 80°C.

(57) 要約: 本発明の目的は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することである。本発明は、融点が180~280°Cであり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25~150mJ/mgである結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が30~80°Cである非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物である。

WO 2004/025372 A1

明細書

トナー用樹脂組成物及びトナー

技術分野

- 5 本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

背景技術

- 10 電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式において、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電氣的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

- 15 定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行う加熱ローラ法が汎用されている。

この熱定着ローラ法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

- 20 しかしながら、上記の低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写するといったオフセット現象が起りやすくなったり、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起りやすくなったりするといった問題がある。

- 25 従来のポリエステル系トナーでは、通常 3 官能以上の多官能モノマーを共重合することによって、ポリマー内に化学的架橋構造を形成させ、耐高温オフセット性を保持させていた。しかし、このような方法では、ポリマー中に溶解しない成分が存在するために、定着ロールで定着後の印字表面に凹凸が生じるために光沢が劣ったり、低温定着性にも限界があったりした。

これらの問題に対して、特許第 2 9 8 8 7 0 3 号公報には、トナーのバインダー樹脂として、テレフタル酸と炭素数 2 ～ 6 の直鎖型アルキレングリコールから

導かれる単位とを全使用モノマー単位に対して50モル%以上含む結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。しかしながら、この技術では、結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、定着可能な温度幅が狭く、低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性を保つことが困難であった。

特許第2704282号公報には、トナーのバインダー樹脂として、3価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、及び、分岐鎖を持つ脂肪族アルコールを50モル%以上含む脂肪族アルコールを重合してなる非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。しかしながら、この技術では、非結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、低温定着性が充分ではなかった。

特開平4-97366号公報及び特開平4-313760号公報には低温定着性と高温耐高温オフセット性のバランスに優れたトナーとして、軟化点の異なる2種類のポリエステルをトナー用樹脂として含有するトナーが提案されている。しかしながら、上記2種類のポリエステルの相溶性は充分とはいえず軟化点が低いポリエステルがブロッキングを起こしやすくなり、定着ローラに付着しフィルミングを起こしやすくなりといった問題があり、また、相溶性が充分ではないので樹脂の透明性も低いという問題もあった。

特公平5-44032号公報には、トナーのバインダー樹脂として、低融点結晶性ポリエステルと高融点結晶性ポリエステルのブロック共重合体を用いることが提案されている。しかしながら、この技術では、バインダー樹脂は白濁した樹脂となるため透明な樹脂を得ることができないといった問題があった。

また、トナー用樹脂のガラス転移温度以上にトナーがさらされるとブロッキング現象が起こりやすいことから、ブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂の検討も進められている。低温定着温度はそれほど低くはないがブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂として、例えば、特開平4-337741号公報にはポリエステル樹脂の組成を特定組成とすると効果があることが示されており、また、特開平10-36490号公報にはポリエステル樹脂の組成を特定しガラス転移温度を45～70℃とすると効果があること

が示されている。しかしながら、これらの技術では常温でのブロッキング現象は発現しにくくなるものの、これらのトナー用樹脂を用いてもトナー用樹脂のガラス転移温度付近の温度にトナーがさらされるとやはりブロッキング現象を起こしてしまうという問題があった。

- 5 特開昭56-65146号公報には、バインダーがガラス転移温度40℃以上、軟化点80～150℃及び数平均分子量1000～10000の非結晶性ポリエステル50～95重量%とガラス転移温度0℃以上、融点110℃～220℃及び数平均分子量8000～40000の結晶性ポリエステル50～5重量%からなる電子写真用トナーが開示されている。これは2種のポリエス
10 ーとして用いることにより、微粉碎性、耐ブロッキング性、熱ローラーへの離型性を向上させたものである。しかしながら、単に2種のポリエステルを混合して用いただけでは、十分に低温定着性と耐高温オフセット性、保存性とを両立させることができず、また、十分な耐久性や画像再現性を達成することはできなかった。

15

発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

- 20 本発明は、融点が180～280℃であり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25～150mJ/mgである結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物である。

- 25 本発明のトナー用樹脂組成物は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が1～20mJ/mgであることが好ましく、偏光顕微鏡により観察される結晶粒子の平均粒子径が5μm以下であることが好ましく、JISK 7105に準拠した方法により測定したヘーズ値が60%以上であることが好ましい。

本発明のトナー用樹脂組成物は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した

再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C 以下であることが好ましく、上記再結晶開始温度 T_{ic} は、 80°C 以上であることがより好ましい。

本発明のトナー用樹脂組成物は、 190°C の条件下で 5% の剪断ひずみを与えたときに、下記式(1)で表される緩和弾性率の変化率 D が $15\sim 90$ であることが好ましい。

$$D = (1 - G_{5\%}(0.1) / G_{5\%max}) \times 100 \quad (1)$$

式中、 $G_{5\%}(0.1)$ は、 5% の剪断ひずみを与えて 0.1 秒後の緩和弾性率を表し、 $G_{5\%max}$ は、緩和弾性率曲線ピーク位置の緩和弾性率を表す

10 本発明のトナー用樹脂組成物は、 190°C の条件下で 450% の剪断ひずみを与えたときに、下記式(2)で表される前記剪断ひずみを与えて 0.02 秒後から 0.1 秒後の緩和弾性率曲線の勾配 K が -27 以上であることが好ましい。

$$K = \{ \text{Log}(G(0.1)) - \text{Log}(G(0.02)) \} / (0.1 - 0.02) \quad (2)$$

15 式中、 $G(0.02)$ は、剪断ひずみを与えて 0.02 秒後の緩和弾性率を表し、 $G(0.1)$ は、剪断ひずみを与えて 0.1 秒後の緩和弾性率を表す。また、上記緩和弾性率 $G(0.1)$ が $30\sim 3000\text{Pa}$ であることがより好ましい。

上記結晶性ポリマーは、重量平均分子量が 3 万 ~ 30 万であることが好ましい。上記結晶性ポリマーは、結晶性ポリエステルであることが好ましく、ポリブチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレートであることがより好ましく、
20 結晶性ポリアミドであることが好ましく、結晶性ポリアミドと結晶性ポリエステルとからなることが好ましい。

上記非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は $1,4$ -ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることが好ましい。

25 上記非結晶性ポリエステルは、重量平均分子量が $3000\sim 2$ 万である非結晶性ポリエステルと、重量平均分子量が 3 万 ~ 30 万である非結晶性ポリエステルとを含有することが好ましい。

上記非結晶性ポリエステルは、分子量が $1000\sim 30$ 万であるものの含有率が 90 重量%以上であって、該分子量が $1000\sim 30$ 万である非結晶性ポリエ

ステルのうち、分子量が1000～2万であるものの含有率が40～90重量%、分子量が2万～30万であるものの含有量が10～60重量%であることが好ましい。

上記結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることが好ましく、結晶性ポリマーのガラス転移温度をA（℃）、非結晶性ポリエステルのガラス転移温度をB（℃）としたときに、トナー用樹脂組成物のガラス転移温度C（℃）が下記式（3）を満たすことが好ましい。

$$sA + tB - 2 \leq C \leq sA + tB + 2 \quad (3)$$

式（3）中、sはトナー用樹脂組成物中の結晶性ポリマーの重量分率を表し、tはトナー用樹脂組成物中の非結晶性ポリマーの重量分率を表す。

本発明のトナー用樹脂組成物は、酸価が1～30であることが好ましい。

本発明のトナー用樹脂組成物を用いてなるトナーもまた、本発明の1つである。

本発明のトナーは、融点が70～120℃である低融点化合物を含有することが好ましい。上記低融点化合物は、結晶性ポリエステルであることが好ましく、ワックスであることが好ましい。

発明の詳細な開示

以下に本発明を開示する。

本発明のトナー用樹脂組成物は、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを含有する。なお、本明細書において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超えるポリマーを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下であるポリエステルを意味する。

本発明のトナー用樹脂組成物を用いれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナーを作製することができる。これは、本発明のトナー用樹脂組成物においては、高融点の結晶性ポリマー中の結晶成分同士が非結晶性ポリエステル中で物理的架橋構造を形成し、一方、高融点の結晶性ポリマー中の非結晶成分と非結晶性ポリエステルとが絡ま

り合って、一種のネットワーク構造を形成しており、このようなネットワーク構造が形成されることによって、高温での粘度低下が少なく、低温定着性や保存性を低下させることなく、良好な耐オフセット性が発現することができるためと考えられる。このようなネットワーク構造を形成することによりはじめて、単に複
5 数の樹脂を混合しただけでは得られない、優れた効果が発現する。

即ち、本発明のトナー用樹脂組成物では、物理的架橋構造を形成しうる高融点の結晶性ポリマーと、物理的架橋構造を形成せずガラス転移温度が $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ である非結晶性ポリエステルとを混合することによって、耐高温オフセット性の向上と同時に、光沢及び低温定着性の向上が可能となる。物理的架橋構造を形成
10 し得る結晶性ポリマーと、物理的架橋構造を形成せずガラス転移温度が $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ である非結晶性ポリエステルとを含有することにより、ポリマー粘度が上昇するために耐オフセット性が向上でき、一方、定着ロールによる加圧時にはポリマーの粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上するものと考えられる。

15 また、本発明のトナー用樹脂組成物を用いたトナーは、画像再現性に優れたものとなる。これは、本発明のトナー用樹脂組成物全体に上述のネットワーク構造が形成されるため、粉碎工程において得られるトナーが、帯電性の安定したものとなり、カブリがなく、画像再現性に優れるためと考えられる。

このようなナノオーダーでの均一な微分散構造を発現させ、上述のネットワーク構造を形成させるためには、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの相溶性が高いことが非常に重要であるとともに、結晶性ポリマーの結晶化度が高いことが重要である。

本発明のトナー用樹脂組成物は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した融点における吸熱量の好ましい下限が 1 mJ/mg 、好ましい上限が 20 mJ/mg である。 1 mJ/mg 未満であると、上述のネットワーク構造が形成されず耐高温オフセット等の所期の効果が得られないことがあり、 20 mJ/mg を超え
25 ると、定着ロールによる加圧時にポリマーの粘度が十分に低下せず、定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣ったり、低温定着性が劣ったりすることがある。

より好ましい下限は 2 mJ/mg 、より好ましい上限は 15 mJ/mg である。

上記物理的架橋構造を形成した結晶は、 $5 \mu\text{m}$ 以下の大きさに本発明のトナー用樹脂組成物中に均一に微分散していることが好ましい。より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下の大きさである。微小な結晶が微分散していることにより、上記ネットワーク構造がより安定になり、優れた効果を発現する。具体的には、本発明のトナー用樹脂微粒子を偏光顕微鏡により観察したときに観察される結晶粒子の平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、本明細書において結晶粒子とは、上記結晶性ポリマー中の結晶成分同士が物理的架橋構造を形成することにより形成された粒子状の構造のことを意味する。

- 10 上記結晶粒子の平均粒子径を測定する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により求めることができる。即ち、本発明のトナー用樹脂組成物をプレパラート上に載せ、ホットプレート等を用いて 100°C 程度に加熱して軟化させた後、カバーガラスを被せて軽く押さえつける。その後、 150°C まで加熱して非晶状態にある樹脂を再結晶化させてから室温に戻す。これを200倍の倍率
15 の偏光顕微鏡を用いて観察し、判別可能な結晶粒子の粒子径を測定し、その平均を求める。

- 本発明のトナー用樹脂組成物は、JIS K 7105に準拠した方法により測定したヘーズ値が60%以上であることが好ましい。ヘーズ値が60%以上にある場合には、上記物理的架橋構造を形成した結晶は、 $5 \mu\text{m}$ 以下の大きさに均一に微分散しており、このような本発明のトナー用樹脂組成物は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができる。ヘーズ値が60%未満であると、結晶同士が凝集して均一に分散しておらず上述のネットワーク構造を形成することができない。

- 25 なお、上記ヘーズ値は、JIS K 7105に準拠した方法により、全光線透過率 T_i (%) と拡散透過率 T_d (%) とを測定し、下記式(4)により算出することができる。

$$\text{ヘーズ値 } H (\%) = T_d (\%) / T_i (\%) \times 100 \quad (4)$$

本発明のトナー用樹脂組成物は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した

再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C 以下であることが好ましい。本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のトナー用樹脂組成物内の上記物理的架橋構造を形成した結晶の分散の状態が、樹脂組成物の再結晶温度と相間していることを見出した。即ち、樹脂微粒子中の結晶成分が偏在している場合には、結晶成分の濃度が高い部分では比較的低い温度で再結晶化が始まり、結晶成分の濃度が低い部分では比較的高い温度まで再結晶化が始まらないと考えられ、一方、樹脂微粒子中の結晶成分が均一である場合には、このような再結晶化の温度の差異は生じないと考えられる。従って、再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差は、樹脂微粒子中における結晶成分の分散の度合いを反映するものと考えられ、この差が小さいほど結晶成分が均一に分散しているものと考えられる。示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C 以下である場合には、上記物理的架橋構造を形成した結晶は、樹脂組成物中に均一に微分散しており、このような本発明のトナー用樹脂組成物は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができる。再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C を超えると、結晶成分が均一に分散していないため、ネットワーク構造を形成することができず上述の効果を得ることができない。

なお、本明細書において上記再結晶開始温度 T_{ic} とは、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したときに観察される再結晶化を示す発熱ピークの立ち上がりの点の温度を意味し、上記再結晶ピーク温度 T_{pc} とは、再結晶化を示す吸熱ピークの頂点の温度を意味する。また、示差走査熱量計 (DSC) の測定条件については特に限定されないが、例えば、JIS K 7121 に準拠して、試料 10mg を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱する方法により測定することができる。

上記再結晶開始温度 T_{ic} は 80°C 以上であることが好ましい。 80°C 未満であると、本発明のトナー用樹脂組成物の保存時に結晶状態が変化してしまうことがある。また、上記再結晶開始温度 T_{ic} は 80°C 以上であると、混練状態で結晶化が起こることから、結晶成分をより均一に分散させることができる。

本発明のトナー用樹脂組成物は、190℃の条件下で5%の剪断ひずみを与えたときに、下記式(1)で表される緩和弾性率の変化率Dが15～90であることが好ましい。

$$D = (1 - G_{5\%}(0.1) / G_{5\%max}) \times 100 \quad (1)$$

- 5 式中、 $G_{5\%}(0.1)$ は、5%の剪断ひずみを与えて0.1秒後の緩和弾性率を表し、 $G_{5\%max}$ は、剪断ひずみを与えてからの時間を横軸に、緩和弾性率を縦軸にとり緩和弾性率曲線を描いた場合の緩和弾性率曲線ピーク位置の緩和弾性率を表す。

- 10 緩和弾性率の変化率Dが15未満であると、定着ロールによる加圧時にトナーの粘度が十分に低下せず定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣ったり、低温定着性が劣ったりすることがあり、90を超えると、上述のネットワーク構造を形成しにくいことから、十分な耐高温オフセット性が得られないことがある。

- 15 本発明のトナー用樹脂組成物は、190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、下記式(2)で表される前記剪断ひずみを与えて0.02秒後から0.1秒後の緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上であることが好ましい。

$$K = \{ \log(G(0.1)) - \log(G(0.02)) \} / (0.1 - 0.02) \quad (2)$$

式中、 $G(0.02)$ は、剪断ひずみを与えて0.02秒後の緩和弾性率を表し、 $G(0.1)$ は、剪断ひずみを与えて0.1秒後の緩和弾性率を表す。

- 20 緩和弾性率曲線の勾配Kは、物質の弾性挙動を表し、0に近づくほどゴム弾性に近い性質を有することを示す。上記緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上であることは、本発明のトナー用樹脂組成物内において上述のネットワーク構造が形成されており、均一に分散した上記物理的架橋構造を形成した結晶を中心に高融点の結晶性ポリマー中の非結晶成分と非結晶性ポリエステルとが絡まり合った構造によりゴムライクな性質が発現していることを意味すると考えられる。従って、
25 上記緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上である本発明のトナー用樹脂組成物は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うトナーを与えることができる。上記緩和弾性率曲線の勾配Kが-27未満であると、上述のネットワーク構造は形成されておらず、このような効果は得られな

い。

本発明のトナー用樹脂組成物は、 190°C の条件下で 450% の剪断ひずみを与えたときに、上記剪断ひずみを与えてから 0.1 秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ が $30\sim 3000\text{Pa}$ であることが好ましい。本発明者らは、鋭意検討の結果、
5 トナーのオフセットは、熔融したトナーの凝集力がトナーと熱定着ローラの接着力よりも小さい場合に発生し、トナーの耐高温オフセット性は、トナー用樹脂組成物の凝集力の大きさと大変形下でのトナー用樹脂組成物の緩和弾性率に関係があることを見出した。更に鋭意検討した結果、一定の緩和弾性率を有するトナー用樹脂組成物を用いれば、トナーの耐高温オフセット性を維持したまま低温定着
10 性を改善できることを見出した。緩和弾性率 $G(0.1)$ が 30Pa 未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分となることがあり、十分に広い定着温度域を得ることができない。 3000Pa を超えると、得られるトナーの低温定着性が不十分になることがある。

なお、上記緩和弾性率は、例えば、本発明のトナー用樹脂を熔融した後に所定
15 の大きさの円盤状に成形したものを試験用試料とし、緩和弾性率測定装置（例えば、レオメトリックス社製RMS-800等）を用いて測定することができる。

本発明のトナー用樹脂組成物は、角周波数 62.8rad/sec 、歪み振幅 1% で測定した 120°C の弾性正接 $\tan\delta(120)$ の好ましい下限が 0.5 、好ましい上限が 2 であり、 160°C の弾性正接 $\tan\delta(160)$ の好ましい下
20 限が 0.5 、好ましい上限が 5 である。弾性正接 $\tan\delta(120)$ が 0.5 未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、 2 を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分になることがある。また、弾性正接 $\tan\delta(160)$ が 0.5 未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、 5 を超えると、得られるトナーの耐高温オフセッ
25 ト性が不十分になることがある。

なお、上記弾性正接 $\tan\delta$ は、本発明のトナー用樹脂組成物を所定の大きさの円盤状に圧縮成形したものを試験用試料とし、粘弾性測定装置（例えば、レオメトリックス社製RMS-800等）を用いて測定することができる。

本発明のトナー用樹脂組成物は、60℃における針入度が10未満（単位0.1mm）であることが好ましい。針入度が10を超えると、得られるトナーの耐ブロッキング性が不十分となることがある。

5 なお、上記針入度は、ASTM D1321に準拠した方法により測定することができる。

10 上記結晶性ポリマーは、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した融点における吸熱量が25～150mJ/mgである。25mJ/mg未満であると、上述のネットワーク構造を形成しにくいことから耐高温オフセット等の所期の効果が得られず、150mJ/mgを超えると、定着ロールによる加圧時にポリマーの粘度が十分に低下せず、定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣り、低温定着性が劣る。好ましくは40～100mJ/mgである。

 なお、示差走査熱量計（DSC）の測定条件については特に限定されないが、例えば、JIS K 7121に準拠して、試料10mgを昇温速度10℃/分で加熱する方法により測定することができる。

15 上記結晶性ポリマーの融点は180～280℃である。180℃未満であると、高温耐ホットオフセット性が不十分となったり、フィルミングが発生しやすくなり耐久性が不十分となったりする。280℃を超えると、非結晶性ポリエステルとの混合時に280℃を超える高温で熔融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましくは200℃～240℃であり、より好ましい下限は221℃である。

25 複写機やプリンターにおけるスイッチオン後の立ち上がり時間（ウォームアップ時間）の短縮のためには、定着ローラを所定の定着温度まで急速に昇温する必要があるが、このときオーバーシュートのため定着ローラは所定の定着温度よりも初めは高温にぶれる。従って、この状態においても良好な印字を行うためには、トナーは、高温における耐ホットオフセット性が良好でなければならない。定着温度が低く、耐ホットオフセット温度が高い程、ウォームアップ時間の短縮が可能となる。通常、ハードウェアの設計幅を十分に大きくするためには、耐ホットオフセット温度は180℃以上であることが要求される。上記結晶性ポリマーの

融点が180℃以上であると、結晶性ポリマーの結晶部が高温においても溶融しないで、上述のネットワーク構造が保持されるため高温耐ホットオフセット性が向上するものと考えられる。また、複写機やプリンターの高速化に伴い、高速運転下においても微粉が発生せず、フィルミングの生じないトナーが望まれている。

- 5 特にブレードへの機械的接触において帯電化を行う非磁性一成分系のトナーでは耐久性への要望が一段と高い。上記結晶性ポリマーの融点が180℃であると、結晶性ポリマーの結晶部の凝集力が高くなり、上述のネットワーク構造が強化されるため耐久性が向上するものと考えられる。

- 10 上記結晶性ポリマーは、重量平均分子量の好ましい下限が3万、好ましい上限が30万である。3万未満であると、得られるトナーの耐オフセット性及び耐久性が不十分となることがあり、30万を超えると、低温定着性及び光沢が劣ることがある。これは、この範囲外であると上述のネットワーク構造が十分に形成できないためと考えられる。より好ましい下限は5万、より好ましい上限は20万であり、更に好ましい下限は8万、更に好ましい上限は15万である。

- 15 上記結晶性ポリマーとしては特に限定されないが、結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドが好適である。これらの結晶性ポリエステル、結晶性ポリアミドは単独で用いてもよいし、併用してもよい。併用する場合には、2種の結晶性ポリマーの相乗効果によって、耐高温オフセット性をより向上させることができる。また、上記結晶性ポリマーは、全体として上述の吸熱量等の諸条件を満たすものであれば、非結晶性ポリマーとの共重合体であってもよい。
- 20

上記結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

- 25 上記ジカルボン酸としては、例えば、p-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用

いられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリ
5 コール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール）、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール
10 類；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

上記結晶性ポリエステルとしては、なかでも、ポリブチレンテレフタレート（
15 P B T）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）が好適である。ポリブチレンテレフタレート（P B T）は、結晶化速度が速く、結晶化度も高いことから、これを用いて得られるトナーは耐オフセット性に優れる。また、非結晶性ポリエステルとの相溶性に優れることから、これを用いて得られるトナーは、低温定着性や光沢にも優れたものとなる。

20 ポリエチレンテレフタレート（P E T）は、結晶融点が高いことから、これを用いて得られるトナーは特に高温での耐オフセット性に優れる。なお、ポリエチレンテレフタレート（P E T）は、ポリブチレンテレフタレート（P B T）よりも結晶化速度、結晶化度の点で劣るものの、結晶核剤を添加することによりこれらの点を改善することも可能である。

25 これらの結晶性ポリエステルは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記結晶性ポリアミドとしては、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、4, 6-ナイロン、11-ナイロン、12ナイロン等が挙げられる。なかでも、6-ナイ

ロン、6, 6-ナイロンは結晶の凝集力が高く、耐高温オフセット性の向上効果に優れることから好適である。また、これらの結晶性ポリアミドにポリエステルを共重合させたポリアミド-ポリエステル共重合体も非結晶性ポリエステルとの相溶性に優れることから好ましい。これらの結晶性ポリアミドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いので、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

上記非結晶性ポリエステルのガラス転移温度は30～80℃である。30℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が劣る。好ましくは50～65℃である。

上記非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

非結晶性ポリエステルのガラス転移温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移温度を達成することができる。しかし、芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移温度を達成することができたとしても、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させてなることが好ましい。

これら2価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する2価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができ、結晶化を効果的に抑制することができる。

上記2価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置

換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに
5 限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル；サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸；カテコール、
10 1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のジオールが挙げられる。

また、分岐鎖を有する2価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりポリマーの結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。
15

上記分岐鎖を有する2価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール）、1, 2-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサ
20 サンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げ
25 られる。

なかでも、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなる非結晶性ポリエステルは、低温定着性、透明性に優れることから好適であ

る。

上記非結晶性ポリエステルは、平均分子量の異なる 2 種の非結晶性ポリエステルを含有することが好ましい。非結晶性ポリエステルの熔融粘度はその分子量により決まる。上記非結晶性ポリエステルとして分子量の小さなものを用いれば、
5 得られるトナーは熔融粘度が低くなることから優れた低温定着性が得られる。しかしながら、分子量の小さな非結晶性ポリエステルを用いると、得られるトナーは耐高温オフセット性、保存安定性に劣るほか、上記結晶性ポリマーとの混練も困難になる。本発明者らは、鋭意検討の結果、平均分子量の小さな非結晶性ポリエステルと平均分子量の大きな非結晶性ポリエステルとを併用することにより、
10 優れた低温定着性を有したまま、耐高温オフセット性、保存安定性及び結晶性ポリマーとの混練性を大幅に改善できることを見出した。

上記重量平均分子量の異なる 2 種の非結晶性ポリエステルの組み合わせとしては特に限定されないが、平均分子量の小さなものとして重量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 2 万である非結晶性ポリエステルの重量平均分子量が 3 0 0 0 未満であると、トナー用樹脂組成物の強度が低くなり得られるトナーの耐久性が不十分になり、2 万を超えると、優れた低温定着性を発現することができないことがある。より好ましい上限は 8 0 0 0 である。平均分子量の小さな非結晶性ポリエステルの重量平均分子量が 3 万未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性、
15 保存安定性及び結晶性ポリマーとの混練性が不十分となることがあり、3 0 万を超えると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがある。

重量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 2 万である非結晶性ポリエステルと重量平均分子量が 3 万 ~ 3 0 万である非結晶性ポリエステルの配合比としては、重量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 2 万である非結晶性ポリエステルが 4 0 ~ 9 0 重量%に対して、
25 重量平均分子量が 3 万 ~ 3 0 万である非結晶性ポリエステルが 1 0 ~ 6 0 重量%であることが好ましい。重量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 2 万である非結晶性ポリエステルの配合量が 4 0 重量%未満であると、得られるトナーの低温定着性が不充

分となることもあり、90重量%を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性、保存安定性及び結晶性ポリマーとの混練性が不十分となることがある。

上記非結晶性ポリエステルは、分子量が1000～30万であるものの含有率が90重量%以上であって、該分子量が1000～30万である非結晶性ポリエステル
5 のうちの、分子量が1000～2万であるものの含有率が40～90重量%、分子量が2万～30万であるものの含有量が10～60重量%であることが好ましい。

上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることが好ましい。上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶すること
10 により、上述のネットワーク構造を安定して形成することができる。また、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶する場合には、本発明のトナー用樹脂組成物は無色透明となり、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有している
15 ので、耐久性及び耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

なお、本明細書において相溶とは、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

このように上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶するため
20 には、上記結晶性ポリマーのガラス転移温度をA（℃）、上記非結晶性ポリエステルのガラス転移温度をB（℃）としたときに、本発明のトナー用樹脂組成物のガラス転移温度C（℃）が下記式（3）を満たすことが好ましい。

$$sA + tB - 2 \leq C \leq sA + tB + 2 \quad (3)$$

式（3）中、sはトナー用樹脂組成物中の結晶性ポリマーの重量分率を表し、t
25 はトナー用樹脂組成物中の非結晶性ポリマーの重量分率を表す。

本発明のトナー用樹脂組成物のガラス転移温度が上記式（3）を満たす場合には、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが極めて良好に相溶する。

上記結晶性ポリマーとして結晶性ポリエステルを用い、更に、結晶性ポリエス

テルと非結晶性ポリエステルとが構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を有するようにすれば、相溶性を向上させることができる。例えば、上記結晶性ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート（PBT）又はポリエチレンテレフタレート（PET）であり、非結晶性ポリエステルが、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであるときには、両者はよく相溶する。

本発明のトナー用樹脂組成物における上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとの含有量としては、上記結晶性ポリマーの含有量の好ましい下限が2重量%、好ましい上限が30重量%であり、上記非結晶性ポリエステルの含有量の好ましい下限が98重量%、好ましい上限が70重量%である。

上記結晶性ポリマーの含有量が2重量%未満であると、耐高温オフセット性が劣ることがあり、30重量%を超えると、低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は3重量%、より好ましい上限は20重量%であり、更に好ましい下限は5重量%、更に好ましい上限は15重量%である。

このような本発明のトナー用樹脂組成物の分子量特性は、上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分との分子量の組み合わせにより実現することができるが、更に、重量平均分子量が3000～8000である低分子量非結晶性ポリエステルの配合することにより調整してもよい。上記低分子量非結晶性ポリエステルとしては、上記非結晶性ポリエステルと同様のものを用いることができる。

本発明のトナー用樹脂組成物は、また、結晶核剤を含有することが好ましい。上記結晶核剤を含有することにより、上記結晶性ポリマー成分の結晶化を促進することができる。上記結晶核剤としては特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化鉄（III）、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム等の無機塩；シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム等の有機酸塩；タル

ク、カオリン、クレイマイカ、ウオラストナイト等の粘土類等が挙げられる。また、上記結晶核剤の形状としては特に限定されず、板状、球状の他、無定形であってもよい。

5 本発明のトナー用樹脂組成物の酸価としては特に限定されないが、1～30であることが好ましい。このような酸価は、上記結晶性ポリマー又は上記非結晶性ポリエステルの主鎖末端の酸性の官能基、具体的には例えばカルボキシル基等、に起因するものである。酸価がこの範囲にあると、得られるトナーが低温定着性に優れることに加え、紙との親和性も向上する。

10 なお、本発明のトナー用樹脂組成物では、従来の100万レベルの高分子量ポリマーを含む架橋系のトナー用樹脂組成物と異なり、数十万程度の分子量のポリマーしか含有しないことから、上記酸性の官能基が比較的均一に分布し、更に高い低温定着性が得られる。

15 本発明のトナー用樹脂組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、別々に上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとを調整し、得られた結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを結晶性ポリマーの融点以上の温度下で混合する方法等が挙げられる。

20 本発明のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレンーアクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、トナーを製造することができる。このようなトナーもまた、本発明の1つである。

25 上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエローランプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジゴ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。これらの着色剤の配合量は、トナー用

樹脂組成物 100 重量部に対して 1 ~ 10 重量部であることが好ましい。

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との 2 種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。また、上記電荷制御剤としては、荷電制御樹脂 (CCR) も好適に用いることができる。上記荷電制御樹脂としては、例えば、4 級アンモニウム塩を含むモノマー、有機フッ素系モノマー、スルホン酸基含有モノマー、フェニルマレイミド系モノマー等を共重合したスチレンアクリルポリマー等が挙げられる。これらの電荷制御剤の配合量は、トナー用樹脂組成物 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部であることが好ましい。

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BL シリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPT シリーズ」、商品名「MAT シリーズ」、商品名「MTS シリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCM シリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBC シリーズ」、商品名「KBI シリーズ」、商品名「KBF シリーズ」、商品名「KBP シリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bayoxide E シリーズ」(Bayer AG 社製) 等が挙げられる。

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム (アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレンゴム等の合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレン

ーブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンブチレンーすチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンプロピレンーすチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレンーブタジエンブロック共重合体やスチレンーイソプレネブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性 1 成分トナーに好適なトナーが得られる。

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガ
ン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。
キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフル
オロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデ
ン、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-tert-ブチルサリチル酸の金
属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブ
チラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されてい
てもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与
することができる。

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデ

ンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。また、上記クリーニング性向上剤としては、アクリル系ポリマーやスチレン系ポリマー等からなる粒径0.05~0.5 μm の球体も好適に用いることができる。

本発明のトナーは、更に、融点が70~120℃である低融点化合物を含有することが好ましい。70℃未満であると、得られるトナーの保存性、流動性が劣ることがある、120℃を超えると、低温定着性の向上が不十分となることがある。上記融点が70~120℃である低融点化合物としては特に限定されないが、結晶性ポリエステル又はワックスが好適である。

上記融点が70~120℃である低融点化合物として結晶性ポリエステルを用いる場合には、上記結晶性ポリエステルとしては特に限定されないが、脂肪族ポリエステルが好適に用いられる。脂肪族ポリエステルはポリエステル系のトナー用樹脂組成物との相溶性に優れ、トナー粉砕時の低融点化合物の脱落が起こらないため、低温定着性の向上効果に優れる。また、脂肪族ポリエステルはワックスに比較して、分子量が大きいいため、トナーからのブリードが起こりにくく、トナーの保存性、流動性に優れる。なお、上記融点が70~120℃である低融点化合物として結晶性ポリエステルを用いる場合には、融点が70~120℃である低融点化合物はトナー用樹脂組成物に配合されていてもよい。

上記融点が70~120℃である低融点化合物としてワックスを用いる場合には、上記ワックスは離型剤としての役割も果たし得る。

上記ワックスとしては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；

プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪酸アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。これらのワックスは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよいが、特に融点が30℃以上異なる2種以上のワックスを併用することが好ましい。また、上記ワックスのトナー中における大きさとしては特に限定されないが、長径が2 μm以下であることが好ましい。

上記融点が70～120℃である低融点化合物は、上記トナー用樹脂組成物とのSP値の差が0.2～3.0であることが好ましい。0.2未満であると、ト

ナー用樹脂組成物のガラス転移温度の低下が著しく、保存性に劣ることがあり、
3. 0を超えるとトナー用樹脂組成物との相溶性が不十分なため、トナー粉砕時に低融点化合物が脱落しやすくなり、低温定着性が劣る。

5 なお、S P 値は、物質の表面の親和性を示す指標であり、異なったS P 値の溶剤に対する溶解性から評価することができる。

上記融点が70～120℃である低融点化合物の本発明のトナー中における分散径は0.2～3μmであることが好ましい。0.2μm未満であると、トナー用樹脂組成物のガラス転移点温度の低下が著しく、保存性に劣ることがあり、3μmを超えると、トナー用樹脂組成物との相溶性が不十分となり、トナー粉砕時に低融点化合物が脱落しやすくなり低温定着性が劣ることがある。より好ましくは0.5～2.0μmである。

本発明のトナーにおける上記融点が70～120℃である低融点化合物の配合量は0.2～10重量%であることが好ましい。0.2重量%未満であると、低温定着性の向上効果が不十分となることがあり、10重量%を超えると、保存性に劣ることがある。より好ましくは0.5～4重量%である。

本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が2000以下の位置にピークが認められることが好ましい。これにより定着性が向上する。また、本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が1万以上の位置にピークが認められることが好ましい。これにより耐水性が向上する。

本発明のトナーの粒径としては特に限定されないが、10μm以下である場合には特に高い画質が得られる。より好ましくは5μm以下である。

本発明のトナーの含水分量としては特に限定されないが、好ましくは0.01～0.2重量%である。0.01重量%未満であると、製造上の問題から製造が困難となり、0.2重量%を超えると、十分な帯電安定性が得られないことがある。

本発明のトナーの安息角としては特に限定されないが、23℃、湿度60%における安息角の好ましい下限は1度、好ましい上限は30度である。1度未満で

あると、トナーのハンドリングが困難となることがあり、30度を超えると、トナーの流動性が不足することがある。なお、上記トナーの安息角は、例えば、パウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン社製PT-N型等）等により測定することができる。

- 5 本発明のトナーの表面粗さとしては特に限定されないが、好ましくは0.01～2 μm である。0.01 μm 未満であると、印字を行うことが困難となることがあり、2 μm を超えると得られる画像の表面光沢が不十分となることがある。なお、上記表面粗さは、本発明のトナーを用いて印字した画像の印字部をJIS B 0601に算術平均粗さ（Ra）の測定方法として規定される方法により
- 10 測定することができる。

- 本発明のトナーを、特に表面光沢に優れることが要求される用途に用いる場合には、本発明のトナーの粘度としては、150℃における溶融粘度が100～5万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、保存性が劣ることがあり、5万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、十分な表面光沢が得られないこと
- 15 がある。より好ましい上限は1万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。

- 本発明のトナーは、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れることから、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。本発明のトナーは無色透明であるので、所望の色を容易に調整することができる。本発明のトナーは、画像再現性に優れる。
- 20

- また、本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。
- 25

また、本発明のトナー用樹脂組成物に用いる結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは、架橋したり、別に高分子量樹脂を配合したりせずとも、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温

オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができる。
このような非架橋トナー用樹脂組成物を用いたトナーは、高分子量樹脂を含むトナー用樹脂を用いたトナーに比べて粉碎されやすく、シャープな熔融特性を示し、光沢のある定着画像が得られる。

5

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

10 (実施例 1)

(1) ポリブチレンテレフタレート (PBT) の製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モル、ジオール成分として 1, 4-ブタンジオール 120 モルを加え、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、ポリブチレンテレフタレートを得た。

(2) 非結晶性ポリエステル の製造

25 60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、無水フタル酸 5 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 60 モル、他のジオー

ルとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

- 5 エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

10 (3) トナー樹脂組成物及びトナーの製造

得られたポリブチレンテレフタレート 7 重量部、非結晶性ポリエステル 93 重量部を二軸押出機を用いて 240℃で熔融混練後、ベルトクーラーを用いて急冷し、トナー用樹脂組成物を得た。

- 15 得られたトナー用樹脂組成物 100 重量部に荷電制御剤 (ボントロン S-34 : オリエント化学社製) 1 重量部、カーボンブラック 5 重量部及びカルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、120℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット : 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約 8 μ m のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2 : 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約
20 10 μ m のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ (R972 : 日本アエロジル社製) 1.0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

(実施例 2、3)

- 25 トナー用樹脂組成物の製造において、ポリブチレンテレフタレート (PBT) と非結晶性ポリエステルとの配合比を表 1 に示した組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを得た。

(実施例 4)

結晶性ポリエステル原料モノマーとして、テレフタル酸 100 モルとエチレングリコール 120 モルとを用いた以外は、実施例 1 と同様にして結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとを得た。

- 5 得られた結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとを用い、混練温度を 270℃にした以外は、実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを得た。

(比較例 1、2)

- 10 結晶性ポリエステルの原料モノマーとして、テレフタル酸 60 モル、イソフタル酸 40 モル及び 1,4-ブタンジオール 120 モルとを用いた以外は、実施例 1 と同様にして結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとを得た。

- 得られた結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとを用い、混練温度を 160℃にした以外は、実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを得た。
- 15

(比較例 3)

- 実施例 1 で作製した非結晶性ポリエステル 100 重量部に荷電制御剤（ボントロン S-34：オリエント化学社製）1 重量部、カーボンブラック 5 重量部及びカルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、120℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル（ラボジェット：日本ニューマチック社製）で微粉碎して、平均粒径約 8 μm のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機（MDS-2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒径約 10 μm のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ（R972：日本アエロジル社製）1.0 重量部を均一に混合（外添）してトナーを製造した。
- 20
- 25

(比較例 4)

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸99モル、トリメリット酸1モル、ジオール成分としてビスフェノールAプロピレンオキシド付加物105モル、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

得られた非結晶性ポリエステルを用いた以外は、比較例3と同様にしてトナーを製造した。

15 (評価)

実施例1～4及び比較例1～4で作製したトナー用樹脂組成物又はトナーについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表1及び表2に示した。

20 [分子量及び分子量分布の測定]

(1) 結晶性ポリエステル及び結晶性ポリアミド

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液(0.45 µmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 µL、キャリアー溶媒としては1 L当たりTFAを0.68 g含むHFIPを用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P (1本)、KF-806M (2本)、KF-802.5 (1本) を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。

- 5 測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量% THF溶液 (0.45 μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μL キャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(3) トナー用樹脂組成物及びトナー

- 10 GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P (1本)、KF-806M (2本)、KF-802.5 (1本) を直列につないで使用し、分子量及び分子量分布を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量% THF溶液 (0.45 μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μL キャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

15

[ガラス転移温度 (T_g) の測定]

- トナー用樹脂組成物を融点以上の温度でしばらく保持した後、急冷を行い、結晶化を完全に抑制したサンプルを作製した。このサンプルについて、示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製、DSC-6200R) を用いて、昇温速度10℃
20 /分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格 (9.3「ガラス転移温度の求め方」) に記載されている中間ガラス転移温度を求めた。

[結晶融点 (T_m) 及び吸熱量の測定]

- 25 示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製、DSC-6200R) を用いて、昇温速度10℃/分で試料の10mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格 (9.1「融解温度の求め方」) に記載されている融解ピーク値を求めてこれを結晶融点T_mとし、また、DSCチャートから結晶融点T_mにおける吸熱量を求めた。

[酸価の測定]

エチルアルコールの代わりにテトラヒドロフラン (THF) を用いた以外は、J I S K 6 7 5 1 に準拠した方法により酸価を求めた。

5

[色調の評価]

トナー用樹脂組成物の色を目視にて観察した。

[結晶粒子の平均粒子径の評価]

- 10 トナー用樹脂組成物をプレパレート上に載せ、ホットプレート等を用いて 1 0 0 °C に加熱して軟化させた後、カバーガラスを被せて軽く押さえつけた。その後、1 5 0 °C まで加熱して非晶状態にある樹脂を再結晶化させてから室温に戻した。これを 2 0 0 倍の倍率の偏光顕微鏡 (オリンパス社製) を用いて観察し、判別可能な結晶粒子の粒子径を測定し、その平均を求めた。測定は 5 視野で行い、その
- 15 平均値を算出した。

[ヘーズ値の測定]

- トナー用樹脂組成物を 1 5 0 度で熱プレスして厚さ 1 mm の板状サンプルを製作した。このサンプルについて、J I S K 7 1 0 5 に記載された方法に準拠
- 20 し、東京電色社製 TC-H I I I D P K を用いて、全光線透過率 T_i (%) と拡散透過率 T_d (%) とを測定し、上記式 (4) によりヘーズ値 H を算出した。

[再結晶温度の測定]

- 示差熱走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ社製、SSC/5 2 0 0 D S
- 25 C 2 2 0 C 型) を用いて、いったん 1 0 °C で 5 分間保持したトナー用樹脂微粒子を、1 0 °C/分の速度で 2 6 0 °C まで昇温して行った。このときの再結晶化に基づく発熱ピークより再結晶開始温度 (T_{ic}) と再結晶ピーク温度 (T_{pc}) とを読み取り、その差を算出した。

[緩和弾性率の変化率Dの測定]

トナー用樹脂組成物を溶融後、直径25mm、高さ1mmの円盤状に成形し、これを試験用試料とした。これを直径25mmの円盤一円盤治具に取り付け、緩和弾性率測定装置（レオメトリックス社製RMS-800）を用いて190℃、初期剪断ひずみ5%の条件で、剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G_{5\%}(0.1)$ 及び緩和弾性率曲線ピーク位置の緩和弾性率を測定し、上記式（1）により緩和弾性率曲線の勾配を算出した。

10 [緩和弾性率及び緩和弾性率曲線の勾配の測定]

トナー用樹脂組成物を溶融後、直径25mm、高さ1mmの円盤状に成形し、これを試験用試料とした。これを直径25mmの円盤一円盤治具に取り付け、緩和弾性率測定装置（レオメトリックス社製RMS-800）を用いて190℃、初期剪断ひずみ450%の条件で、剪断ひずみを与えてから0.02秒後及び0.1秒後の緩和弾性率を測定し、上記式（2）により緩和弾性率曲線の勾配を算出した。

[ブロッキング性の評価]

トナー10gを100mLサンプル瓶に取り、50℃の恒温槽中に8時間放置した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて250 μ mのフィルターでふるいにかけてフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量（重量%）を求めた。

[フィルミング評価]

25 1万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

[グロス評価]

グロスメータ（光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50）を用い、トナーで黒く塗りつぶした試験紙をグロスメータに取りつけ反射角が75度となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

5 [高温オフセット温度及び低温オフセット温度の測定]

トナー6.5重量部を平均粒径60 μ mの鉄粉キャリアー93.5重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機として京セラミタ社製のKM-4230を熱定着ローラの設定温度が最大220℃まで変えられるように改造したものを用了。

- 10 熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度

15 とした。

[トナーの最低定着温度の測定]

- 電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が10%未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。
- 20

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

25 [色再現性の評価]

定着画像を目視により観察し、以下の基準により評価した。なお、画像濃度の測定にはマクベス光度計を用いた。

E：カブリ、ムラが全くなく、画像濃度が1.6以上と充分に高く、解像度、転

写性、階調性が非常に優れる。

G : カブリ、ムラがなく、画像濃度が 1.4 ~ 1.6 と高く、解像度、転写性、階調性が優れる。

F : カブリ、ムラが発生することがあり、画像濃度が 1.4 未満と不十分な場合もあるが、定着評価が可能な画像が得られる。

D : カブリ、ムラがあり、満足な画像が得られない。

10

15

20

25

表 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリ エステル 結晶性	原料 モノマー (mol)	テレフタル酸	100	100	100	100
		イソフタル酸	—	—	—	—
		エチレングリコール	—	—	—	120
		1,4-ブタンジオール	120	120	120	—
	評価	融点(°C)	227	227	227	257
		吸熱量(mJ/mg)	71.6	71.6	71.6	35.9
		重量平均分子量	80000	80000	80000	75000
ポリ エステル 非結晶性	原料 モノマー (mol)	テレフタル酸	90	90	90	90
		イソフタル酸	5	5	5	5
		無水フタル酸	5	5	5	5
		トリメッ酸	—	—	—	—
		ネオペンチルグリコール	60	60	60	60
		エチレングリコール	60	60	60	60
		ビスフェノールAの エチレンオキサイド付加物	—	—	—	—
	評価	ガラス転移温度(°C)	61	61	61	61
		重量平均分子量	14000	14000	14000	14000
トナー用 樹脂配合 (重量部)		結晶性ポリエステル	7	10	15	25
		非結晶性ポリエステル	93	90	85	75
		カルナバワックス	1	1	1	1
評価	トナー用樹脂組成物の評価	樹脂の酸価	0.2	0.2	0.2	0.2
		樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
		樹脂の吸熱量(mJ/mg)	5.2	6.6	8.8	8.9
		結晶粒子の平均粒子径(μm)	1.3	2.1	1.5	1.8
		ヘーズ値(%)	65.2	70.6	79.3	85.3
		再結晶開始温度(Tic) (°C)	104	103	95	85
		再結晶ピーク温度(Tpc) (°C)	127	120	118	108
		Tpc-Tic (°C)	23	17	23	22
		緩和弾性率G _{5%} (0.1)(Pa)	8.27×10 ⁴	1.57×10 ⁵	2.82×10 ⁵	4.09×10 ⁵
		緩和弾性率G _{5%max} (Pa)	1.11×10 ⁵	2.05×10 ⁵	3.63×10 ⁵	5.20×10 ⁵
		緩和弾性率の変化率D	25.5	23.4	22.3	21.7
		緩和弾性率(0.02)(Pa)	1.47×10 ⁴	3.03×10 ⁴	4.55×10 ⁴	6.47×10 ⁴
		緩和弾性率(0.1)(Pa)	4.90×10 ²	1.16×10 ³	1.77×10 ³	2.58×10 ³
		緩和弾性率曲線の勾配K	-18.5	-17.7	-17.6	-17.5
		トナーの評価	ブロッキング(重量%)	0.5	0.5	0.5
	フィルミング評価		なし	なし	なし	なし
	グロス評価		39	38	37	37
	高温オフセット温度(°C)		190	205	220以上	220以上
	低温オフセット温度(°C)		115	120	125	135
	最低定着温度(°C)		120	125	130	140
	色再現性		G	G	G	G

表 2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリ エステル 結晶性	原料 モノマー (mol)	テレフタル酸	60	60	—	—
		イソフタル酸	40	40	—	—
		エチレングリコール	—	—	—	—
		1,4-ブタンジオール	120	120	—	—
	評価	融点(°C)	152	153	—	—
		吸熱量(mJ/mg)	0.0	0.0	—	—
重量平均分子量		45000	80000	—	—	
ポリ エステル 非結晶性	原料 モノマー (mol)	テレフタル酸	90	90	90	95
		イソフタル酸	5	5	5	—
		無水フタル酸	5	5	5	—
		トリメッ酸	—	—	—	5
		ネオペンチルグリコール	60	60	60	—
		エチレングリコール	60	60	60	—
		ビスフェノールAの エチレンオキサイド付加物	—	—	—	105
	評価	ガラス転移温度(°C)	61	61	61	59
		重量平均分子量	14000	14000	14000	950000
トナー用 樹脂配合 (重量部)	結晶性ポリエステル	20	20	0	0	
	非結晶性ポリエステル	80	80	100	100	
	カルナバワックス	1	1	1	1	
評価	トナー用樹脂組成物の評価	樹脂の酸価	0.2	0.2	0.2	0.2
		樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明	黄色
		樹脂の吸熱量(mJ/mg)	0.0	0.0	0.0	0.0
		結晶粒子の平均粒子径(μm)	認められず	認められず	—	—
		ヘーズ値(%)	48.3	49.1	20.6	52.7
		再結晶開始温度(Tic) (°C)	—	—	—	—
		再結晶ピーク温度(Tpc) (°C)	—	—	—	—
		Tpc-Tic (°C)	—	—	—	—
		緩和弾性率G _{5%} (0.1)(Pa)	—	—	2.23×10	4.08×10 ²
		緩和弾性率G _{5%max} (Pa)	—	—	9.57×10 ²	4.81×10 ³
		緩和弾性率の変化率D	—	—	97.7	91.5
		緩和弾性率(0.02)(Pa)	4.08×10 ³	4.76×10 ³	4.39×10 ²	4.40×10 ³
		緩和弾性率(0.1)(Pa)	4.52×10	7.33×10	2.07	5.33×10 ³
		緩和弾性率曲線の勾配K	-24.4	-22.7	-29.1	-10.5
	トナーの評価	ブロッキング(重量%)	2	0.5	7	5
		フィルミング評価	少しあり	少しあり	多い	少しあり
		グロス評価	37	37	37	9
		高温オフセット温度(°C)	定着域なし	145	定着域なし	175
		低温オフセット温度(°C)	定着域なし	130	定着域なし	140
		最低定着温度(°C)	定着域なし	140	定着域なし	145
		色再現性	D	F	D	F

(実施例 5)

(1) ポリアミド (ポリアミドエステル共重合体) の製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措
5 置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフ
タル酸 95 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、分岐モノマー成
分としてネオペンチレングリコール 70 モル、他のジオールとしてエチレングリ
コール 50 モル、6-ナイロン (東洋紡社製: T-850) を生成ポリエステル
アミドの 60 重量%に相当する理論量を加え、エステル化縮合触媒としてチタン
10 テトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及
びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より
水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共
に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、24
15 0℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジ
オールを反応系外へ留出させて、ポリアミドエステルを得た。

(2) 非結晶性ポリエステル (A) の製造 (ブレンド用)

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措
20 置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフ
タル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、無水フタル酸 5
モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 60 モル、他のジオー
ルとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラ
ブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタ
25 ノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及び
メタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共
に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、24

0℃、攪拌回転数 60 r p m で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル（A）を得た。

（3）トナー樹脂組成物及びトナーの製造

- 5 得られたポリアミドエステル共重合体 10 重量部、非結晶性ポリエステル（A）90 重量部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 100 重量部に荷電制御剤（ボントロン S-34：オリエント化学社製）1 重量部、カーボンブラック 5 重量部及びカルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、
10 冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル（ラボジェット：日本ニューマチック社製）で微粉碎して、平均粒径約 8 μ m のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機（MDS-2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒径約 10 μ m のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ（R972：日本アエロジル社製）1.0 重量部を均一に混合（外添）してト
15 ナーを製造した。

（実施例 6）

（1）結晶性ポリエステルの製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措
20 置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モル、ジオール成分として 1,4-ブタンジオール 120 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TBB）0.05 モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエス
25 テル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 r p m で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジ

オールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

(2) 非結晶性ポリエステル (A) の製造 (ブレンド用)

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措
5 置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフ
タル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、無水フタル酸5
モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオー
ルとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラ
10 ブトキシド (TBB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタ
ノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及び
メタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共
に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、24
0℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジ
15 オールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (A) を得た。

(3) 非結晶性ポリエステル (B) の製造 (ブレンド用)

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措
置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフ
20 タル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸10モル、分岐モノマー
成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレング
リコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB
) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より
留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出し
25 なくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共
に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、24
0℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジ

オールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル（B）を得た。

（４） トナー樹脂組成物及びトナーの製造

得られた高融点結晶性ポリエステル 10 重量部、非結晶性ポリエステル（A）
5 80 重量部及び非結晶性ポリエステル（B） 20 重量部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 100 重量部に荷電制御剤（ボントロン S-34
：オリエント化学社製） 1 重量部、カーボンブラック 5 重量部及びカルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、
10 冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル（ラボジェット：日本ニューマチック社製）で微粉碎して、平均粒径約 8 μm のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機（MDS-2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒径約 10 μm のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ（R972：日本アエロジル社製） 1.0 重量部を均一に混合（外添）してト
15 ナーを製造した。

（実施例 7）

トナー用樹脂組成物の製造において、結晶性ポリエステルの配合量を 30 重量部とした以外は、実施例 6 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを得た。

20

（比較例 5）

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 99 モル、トリメリット酸 1 モル、ジオール成分としてビスフェノール A
25 プロピレンオキシド付加物 105 モル、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

- 5 得られた非結晶性ポリエステルのみをトナー用樹脂として用いた以外は実施例5と同様にしてトナーを製造した。

実施例5～7及び比較例5で作製したトナー用樹脂組成物及又はトナーについて、上述と同様の評価を行った。

- 10 結果を表3に示した。

15

20

25

表 3

			実施例5	実施例6	実施例7	比較例5	
ポリマー	結晶性	モノ原料	テレフタル酸(mol)	95	100	100	—
			イソフタル酸(mol)	5	—	—	—
			ネオペンチルグリコール(mol)	70	—	—	—
			エチレングリコール(mol)	50	—	—	—
			1,4-ブタンジオール(mol)	—	120	120	—
			6-ナイロン(結晶性ポリマー中重量%)	60	—	—	—
	評価	融点(°C)	187	227	227	—	
		吸熱量(mJ/mg)	40.0	53.6	53.6	—	
		重量平均分子量	180000	20000	20000	—	
ポリエステル(A)	非結晶性	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90	99
			イソフタル酸(mol)	5	5	5	—
			無水フタル酸(mol)	5	5	5	—
			ネオペンチルグリコール(mol)	60	60	60	—
			エチレングリコール(mol)	60	60	60	—
			ビスフェノールAの プロピレンオキサイド付加物(mol)	—	—	—	105
			トリメリット酸(mol)	—	—	—	1
			ガラス転移温度(°C)	60	56.5	56.5	58
	評価	重量平均分子量	15000	11000	11000	250000	
エステル(B)	非結晶性ポリ	モノ原料	テレフタル酸(mol)	—	90	90	—
			イソフタル酸(mol)	—	10	10	—
			ネオペンチルグリコール(mol)	—	60	60	—
			エチレングリコール(mol)	—	60	60	—
			トリメリット酸(mol)	—	—	—	—
			ガラス転移温度(°C)	—	67	67	—
			評価	重量平均分子量	—	120000	120000
トナー用樹脂配合(重量部)	結晶性ポリエステル	—	10	30	—		
	結晶性ポリアミド	10	—	—	—		
	非結晶性ポリエステル(A)	90	70	70	100		
	非結晶性ポリエステル(B)	—	30	30	—		
ワックス	カルナハワックス(融点82°C)(重量部)	1	1	1	—		
評価	トナー用樹脂組成物の評価	樹脂の酸価	0.2	0.2	0.2	0.2	
		樹脂の色調	無色半透明	無色透明	無色透明	淡黄色半透明	
		樹脂の吸熱量(mJ/mg)	3.7	4.8	12.4	0.0	
		結晶粒子の平均粒子径(μm)	—	—	—	—	
		ヘーズ値(%)	—	—	—	—	
		再結晶開始温度(Tic)(°C)	—	—	—	—	
		再結晶ピーク温度(Tpc)(°C)	—	—	—	—	
		Tpc-Tic(°C)	—	—	—	—	
		緩和弾性率G _{5%} (0.1)(Pa)	—	1.77×10 ⁵	6.77×10 ⁵	—	
		緩和弾性率G _{5%max} (Pa)	—	2.41×10 ⁵	8.71×10 ⁵	—	
		緩和弾性率の変化率D	—	26.6	22.3	—	
		緩和弾性率(0.02)(Pa)	7.97×10 ³	2.01×10 ⁴	4.55×10 ⁴	5.28×10 ³	
		緩和弾性率(0.1)(Pa)	2.07×10 ²	7.15×10 ²	1.77×10 ²	9.51×10	
		緩和弾性率曲線の勾配K	-19.8	-18.1	-17.6	-21.8	
		ブロッキング(重量%)	0.5	1.0	0.5	9	
		フィルミング評価	なし	なし	なし	極少	
		トナーの評価	グロス評価	29	32	37	1
	高温オフセット温度(°C)		190	200	220以上	160	
	低温オフセット温度(°C)		120	115	135	135	
	最低定着温度(°C)		125	120	140	140	
	色再現性		G	G	G	F	

(実施例 8 ～ 10)

表 4 に示した原料モノマーを用いて結晶性ポリエステル及び非結晶性ポリエステルを製造し、これらを用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりトナー用樹脂組成物及びトナーを製造し、評価を行った。

5 結果を表 4 に示した。

10

15

20

25

表 4

			実施例8	実施例9	実施例10	
ポリ エステル 結晶性	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	100	100	100	
		イソフタル酸(mol)	—	—	—	
		エチレングリコール(mol)	—	—	—	
		1,4-ブタンジオール(mol)	120	120	120	
	評価	融点(°C)	227	228	227	
		吸熱量(mJ/mg)	58.0	89.6	73.1	
重量平均分子量		35000	140000	85000		
ポリ エステル 非結晶性	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90	
		イソフタル酸(mol)	5	10	—	
		無水フタル酸(mol)	5	—	4.5	
		トリメット酸(mol)	—	—	0.5	
		ネオペンチルグリコール(mol)	60	50	50	
		エチレングリコール(mol)	60	50	50	
		ビスフェノールAの エチレンオキサイド付加物(mol)	—	—	—	
	評価	ガラス転移温度(°C)	61	61.5	57.5	
		重量平均分子量	14000	14000	9000	
トナー用樹脂配合 (重量部)			結晶性ポリエステル	7	7	10
			非結晶性ポリエステル	93	93	90
			カルナバワックス(重量部)	1	1	1
評価	トナー用樹脂組成物の評価	樹脂の酸価	0.2	3	10	
		樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明	
		樹脂の吸熱量(mJ/mg)	3.9	6.3	7.3	
		結晶粒子の平均粒子径(μm)	—	—	—	
		ヘーズ値(%)	—	—	—	
		再結晶開始温度(Tic)(°C)	—	—	—	
		再結晶ピーク温度(Tpc)(°C)	—	—	—	
		Tpc-Tic(°C)	—	—	—	
		緩和弾性率G _{5%} (0.1)(Pa)	—	—	—	
		緩和弾性率G _{5%max} (Pa)	—	—	—	
		緩和弾性率の変化率D	—	—	—	
		緩和弾性率(0.02)(Pa)	7.98×10 ³	3.62×10 ⁴	2.03×10 ⁴	
		緩和弾性率(0.1)(Pa)	2.08×10 ²	1.39×10 ³	7.23×10 ²	
		緩和弾性率曲線の勾配K	-19.8	-17.7	-18.1	
		トナーの評価	ブロッキング(重量%)	0.5	0.5	0.5
	フィルミング評価		なし	なし	なし	
	グロス評価		39	39	36	
	高温オフセット温度(°C)		180	200	190	
	低温オフセット温度(°C)		115	120	115	
	最低定着温度(°C)		120	125	120	
	色再現性		G	G	G	

(実施例 1 1 ～ 1 2)

表 5 に示した原料モノマーを用いて結晶性ポリエステル及び非結晶性ポリエステルを製造し、これらを用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりトナー用樹脂組成物及びトナーを製造し、評価を行った。

5 結果を表 5 に示した。

10

15

20

25

表 5

			実施例11	実施例12	
ポリ エステル 結晶性	原料モノマー		テレフタル酸(mol)	100	—
			2,6-ナフレン ジカルボン酸(mol)	—	100
			エチレングリコール(mol)	—	—
			1,4-ブタンジオール(mol)	120	120
	評価	融点(℃)	227	261	
		吸熱量(mJ/mg)	73.1	67.1	
		ガラス転移温度(℃)	34	45	
重量平均分子量		85000	65000		
ポリ エステル 非結晶性	原料モノマー		テレフタル酸(mol)	90	90
			イソフタル酸(mol)	5	5
			無水フタル酸(mol)	5	5
			トリメット酸(mol)	—	—
			ネオペンチルグリコール(mol)	60	60
			エチレングリコール(mol)	60	60
			ビスフェノールAの エチレンオキサイド付加物(mol)	—	—
	評価	ガラス転移温度(℃)	63	63	
		重量平均分子量	21000	21000	
トナー用 樹脂配合 (重量部)		結晶性ポリエステル	25	25	
		非結晶性ポリエステル	75	75	
		カルナバワックス(重量部)	1	1	
評価	トナー用樹脂組成物の評価		ガラス転移温度(℃)	56	62
			樹脂の酸価	0.3	0.3
			樹脂の色調	無色透明	無色透明
			樹脂の吸熱量(mJ/mg)	13.4	3.0
			結晶粒子の平均粒子径(μm)	—	—
			ヘーズ値(%)	—	—
			再結晶開始温度(Tic)(℃)	—	—
			再結晶ピーク温度(Tpc)(℃)	—	—
			Tpc-Tic(℃)	—	—
			緩和弾性率G _{5%} (0.1)(Pa)	—	—
			緩和弾性率G _{5%max} (Pa)	—	—
			緩和弾性率の変化率D	—	—
			緩和弾性率(0.02)(Pa)	9.55×10 ⁴	1.45×10 ⁵
			緩和弾性率(0.1)(Pa)	3.86×10 ³	3.42×10 ²
			緩和弾性率曲線の勾配K	-17.4	-32.9
	トナーの 評価		ブロッキング(重量%)	0.5	0.5
			フィルミング評価	なし	なし
			グロス評価	37	11
			高温オフセット温度(℃)	220以上	180
			低温オフセット温度(℃)	140	145
			最低定着温度(℃)	145	150
			色再現性	G	F

(実施例 1 3 ～ 1 6)

表 6 に示した原料モノマーを用いて結晶性ポリエステル、非結晶性ポリエステル (A) 及び非結晶性ポリエステル (B) を製造し、これらを用いた以外は実施例 6 と同様の方法によりトナー用樹脂組成物及びトナーを製造し、評価を行った。

5 結果を表 6 に示した。

10

15

20

25

表 6

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	
ポリマー	結晶性	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	100	100	100	
		1,4-ブタンジオール(mol)	120	120	120		
	評価	融点(°C)	230	230	230		
		吸熱量(mJ/mg)	71.5	62.6	70.4		
		重量平均分子量	82000	40000	60000		
ポリエステル(A)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90		
		イソフタル酸(mol)	5	5	5		
		無水フタル酸(mol)	5	5	5		
		ネオペンチルグリコール(mol)	60	60	-		
		エチレングリコール(mol)	60	60	-		
		ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物(mol)	-	-	120		
		トリメリット酸(mol)	-	-	0.5		
		ガラス転移温度(°C)	50	61	63		
	評価	重量平均分子量	4700	14000	35000		
ポリエステル(B)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	100	90	100		
		イソフタル酸(mol)	-	10	-		
		ネオペンチルグリコール(mol)	-	60	60		
		エチレングリコール(mol)	100	60	60		
		1,4-シクロヘキサジメタノール(mol)	20	-	-		
		トリメリット酸(mol)	-	-	-		
	評価	ガラス転移温度(°C)	73	67	69		
		重量平均分子量	51000	120000	67000		
トナー用樹脂配合(重量部)	結晶性ポリエステル	7.5	3	7.5			
	非結晶性ポリエステル(A)	57.5	70	67.5			
	非結晶性ポリエステル(B)	35	27	25			
低融点化合物(重量部)	脂肪族ポリエステル、融点77°C (ポリライトODX-2555、大日本インキ化学工業社製)	3	-	-			
	ライスワックス(融点84°C)	-	3	3			
評価	トナー用樹脂組成物の評価	非結晶性ポリエステル中の分子量1000-30万成分の含有量(重量%) (うち分子量1000-2万のもの(重量%)) (うち分子量2万-30万のもの(重量%))	93 (68) (32)	97 (54) (46)	98 (33) (67)	92 (75) (25)	
		樹脂の酸価	4	0.2	4	4	
		樹脂の色調	無色半透明	無色半透明	無色半透明	無色半透明	
		樹脂の吸熱量(mJ/mg)	5.5	1.8	4.9	5.7	
		緩和弾性率G _{5%} (0.1)(Pa)	-	2.92×10 ³	-	-	
		緩和弾性率G _{5%max} (Pa)	-	2.08×10 ⁴	-	-	
		緩和弾性率の変化率D	-	86.0	-	-	
		緩和弾性率(0.02)(Pa)	-	8.31×10 ³	-	-	
		緩和弾性率(0.1)(Pa)	-	2.28×10 ²	-	-	
		緩和弾性率曲線の勾配K	-	-19.5	-	-	
		トナーの評価	ブロッキング(重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5
			フィルミング評価	なし	なし	なし	なし
	グロス評価		43	38	35	41	
	高温オフセット温度(°C)		220以上	200	220以上	220以上	
	低温オフセット温度(°C)		115	120	125	105	
	最低定着温度(°C)		120	125	130	110	
	色再現性	E	E	G	E		

産業上の利用可能性

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

請求の範囲

1. 融点が180～280℃であり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25～150mJ/mgである結晶性ポリマーと、
5 ガラス転移温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

2. 示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が1～20mJ/mgであることを特徴とする請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂組成物。

10

3. 偏光顕微鏡により観察される結晶粒子の平均粒子径が5μm以下であることを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のトナー用樹脂組成物。

4. JIS K 7105に準拠した方法により測定したヘーズ値が60%以上
15 であることを特徴とする請求の範囲第1、2又は3項記載のトナー用樹脂組成物。

5. 示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が30℃以下であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3又は4項記載のトナー用樹脂組成物。

20

6. 再結晶開始温度 T_{ic} は、80℃以上であることを特徴とする請求の範囲第5項記載のトナー用樹脂組成物。

7. 190℃の条件下で5%の剪断ひずみを与えたときに、下記式(1)で表される緩和弾性率の変化率 D が15～90であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5又は6項記載のトナー用樹脂組成物。

25

$$D = (1 - G_{5\%}(0.1) / G_{5\%max}) \times 100 \quad (1)$$

式中、 $G_{5\%}(0.1)$ は、5%の剪断ひずみを与えて0.1秒後の緩和弾性率を表し、 $G_{5\%max}$ は、剪断ひずみを与えてからの時間を横軸に、緩和弾性率を縦

軸にとり緩和弾性率曲線を描いた場合の緩和弾性率曲線ピーク位置の緩和弾性率を表す。

8. 190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、下記式(2)で表される前記剪断ひずみを与えて0.02秒後から0.1秒後の緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6又は7項記載のトナー用樹脂組成物。

$$K = \{ \text{Log} (G(0.1)) - \text{Log} (G(0.02)) \} / (0.1 - 0.02) \quad (2)$$

- 式中、G(0.02)は、剪断ひずみを与えて0.02秒後の緩和弾性率を表し、G(0.1)は、剪断ひずみを与えて0.1秒後の緩和弾性率を表す。

9. 190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、前記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率G(0.1)が30～3000Paであることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7又は8項記載のトナー用樹脂組成物。

10. 結晶性ポリマーは、重量平均分子量が3万～30万であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8又は9項記載のトナー用樹脂組成物。

11. 結晶性ポリマーは、結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10項記載のトナー用樹脂組成物。

12. 結晶性ポリエステルは、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求の範囲第11項記載のトナー用樹脂組成物。

13. 結晶性ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求の範囲第11項記載のトナー用樹脂組成物。

1 4. 結晶性ポリマーは、結晶性ポリアミドであることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10項記載のトナー用樹脂組成物。

1 5. 結晶性ポリマーは、結晶性ポリアミドと結晶性ポリエステルとからなることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10項記載のトナー用樹脂組成物。

1 6. 非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15項記載のトナー用樹脂組成物。

1 7. 非結晶性ポリエステルは、重量平均分子量が3000～2万である非結晶性ポリエステルと、重量平均分子量が3万～30万である非結晶性ポリエステルとを含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16項記載のトナー用樹脂組成物。

1 8. 非結晶性ポリエステルは、分子量が1000～30万であるものの含有率が90重量%以上であって、該分子量が1000～30万である非結晶性ポリエステルのうち、分子量が1000～2万であるものの含有率が40～90重量%、分子量が2万～30万であるものの含有量が10～60重量%であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16項記載のトナー用樹脂組成物。

25

1 9. 結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17又は18項記載のトナー用樹脂組成物。

20. 結晶性ポリマーのガラス転移温度をA (°C)、非結晶性ポリエステル
のガラス転移温度をB (°C) としたときに、トナー用樹脂組成物のガラス転移温度C
(°C) が下記式 (3) を満たすこと特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、
5 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18又は
19項記載のトナー用樹脂組成物。

$$sA + tB - 2 \leq C \leq sA + tB + 2 \quad (3)$$

式 (3) 中、s はトナー用樹脂組成物中の結晶性ポリマーの重量分率を表し、t
10 はトナー用樹脂組成物中の非結晶性ポリマーの重量分率を表す。

21. 酸価が1～30であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、
6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、1
9又は20項記載のトナー用樹脂組成物。

15

22. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20又は21項記載のトナー用樹
脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

20 23. 融点が70～120°Cである低融点化合物とを含有することを特徴とする
ことを特徴とする請求の範囲第22項記載のトナー。

24. 低融点化合物は、結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求の範囲
第23項記載のトナー。

25

25. 低融点化合物は、ワックスであることを特徴とする請求の範囲第23項記
載のトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/087, G03G9/097, G08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/087, G03G9/097, G08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-65146 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 June, 1981 (02.06.81),	1-3, 10, 11, 16, 17, 19, 22
Y	Full text (Family: none)	4, 12, 13, 16, 18, 20, 21, 23-25
A		5-9, 14, 15
Y	JP 2001-312093 A (Toshiba Tec Corp.), 09 November, 2001 (09.11.01),	2-4, 12, 13, 16-25
A	Full text (Family: none)	1, 5-9, 14, 15
Y	JP 9-258484 A (Toshiba Corp.), 03 October, 1997 (03.10.97),	20-25
A	Full text (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2003 (16.12.03)Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09628

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-214638 A (Kao Corp.), 04 August, 2000 (04.08.00), Full text & US 6106986 A	2-4, 23, 25 1, 5-22, 24
Y A	JP 5-165252 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 July, 1993 (02.07.93), Full text (Family: none)	4, 10-13, 16, 21, 22 1-3, 5-9, 14, 15, 17-20, 23-25
Y A	JP 2001-305788 A (Konica Corp.), 02 November, 2001 (02.11.01), Full text (Family: none)	3, 4, 10-13, 16-18, 21-23, 25 1, 2, 5-9, 14, 15, 17-20, 24
Y A	JP 2001-222138 A (Kao Corp.), 17 August, 2001 (17.08.01), Full text & EP 1126324 A & US 6383705 A	23-25 1-22
Y A	JP 7-301951 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 November, 1995 (14.11.95), Full text (Family: none)	3, 4, 21-25 1, 2, 5-20
A	JP 2000-250264 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text (Family: none)	1-25
A	JP 63-108358 A (Canon Inc.), 13 May, 1988 (13.05.88), Full text (Family: none)	14-25
A	JP 10-90938 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 April, 1998 (10.04.98), Full text (Family: none)	14-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ G03G 9/087
Int. C1⁷ G03G 9/097
Int. C1⁷ C08L 67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ G03G 9/087
Int. C1⁷ G03G 9/097
Int. C1⁷ C08L 67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 56-65146 A (東洋紡績株式会社) 1981. 0 6. 02、全文 (ファミリーなし)	1-3, 10, 11, 16, 17, 19, 22 4, 12, 13, 16, 18, 20, 21, 23- 25 5-9, 14, 15
Y A	J P 2001-312093 A (東芝テック株式会社) 200 1. 11. 09、全文 (ファミリーなし)	2-4, 12, 13, 16 -25, 1, 5-9, 14, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
浅野 美奈



2H 9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 9-258484 A (株式会社東芝) 1997. 10. 03、全文 (ファミリーなし)	20-25 1-19
Y A	JP 2000-214638 A (花王株式会社) 2000. 08. 04、全文 & US 6106986 A	2-4, 23, 25 1, 5-22, 24
Y A	JP 5-165252 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993. 07. 02、全文 (ファミリーなし)	4, 10-13, 16, 21, 22 1-3, 5-9, 14, 15, 17-20, 23- 25
Y A	JP 2001-305788 A (コニカ株式会社) 2001. 11. 02、全文 (ファミリーなし)	3, 4, 10-13, 16 -18, 21-23, 25 1, 2, 5-9, 14, 15, 17-20, 24
Y A	JP 2001-222138 A (花王株式会社) 2001. 08. 17、全文 & EP 1126324 A & US 6383705 A	23-25 1-22
Y A	JP 7-301951 A (三洋化成工業株式会社) 1995. 11. 14、全文 (ファミリーなし)	3, 4, 21-25 1, 2, 5-20
A	JP 2000-250264 A (三洋化成工業株式会社) 2000. 09. 14、全文 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 63-108358 A (キヤノン株式会社) 1988. 05. 13、全文 (ファミリーなし)	14-25
A	JP 10-90938 A (三洋化成工業株式会社) 1998. 04. 10、全文 (ファミリーなし)	14-25